

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-533496

(P2004-533496A)

(43) 公表日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C07D 239/60

C09B 56/02

F1

C09D 11/00

B41M 5/00

C07D 239/60

C09B 56/02

B41J 3/04

101Y

テーマコード (参考)

2C056

2H086

4J039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2002-571776 (P2002-571776)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月12日 (2003.9.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2002/000973
 (87) 国際公開番号 W02002/072715
 (87) 国際公開日 平成14年9月19日 (2002.9.19)
 (31) 優先権主張番号 0106343.7
 (32) 優先日 平成13年3月14日 (2001.3.14)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 500060825
 アベシア・リミテッド
 イギリス国マンチェスター エム9・8ズ
 イーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハ
 ウス
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠武
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

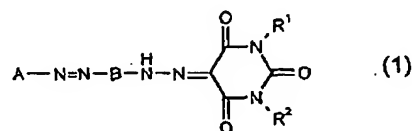
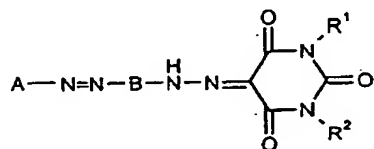
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、組成物及びプロセス

(57) 【要約】

媒体と、式 (1) :

【化1】



式 (1)

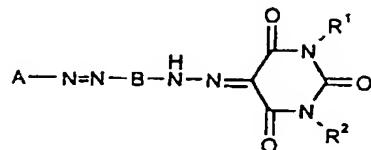
{式中、Aは場合により置換されたアリールであり；Bは、場合により置換されたアリーレンであり；及 R^1 と R^2 とは、それぞれ独立してHまたは場合により置換されたアルキルである}の化合物とを含む組成物を、インクジェットプリンタによって基体に適用することを含む、基体の着色化プロセス。
 インクジェットプリンタで使用するための新規化合物、

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

媒体と、式 (1) :

【化 1】



10

式 (1)

〔式中、Aは場合により置換されたアリールであり；Bは、場合により置換されたアリーレンであり；及びR¹とR²とは、それぞれ独立してHまたは場合により置換されたアルキルである〕の化合物とを含む組成物を、インクジェットプリンタによって基体に適用することを含む、基体の着色化プロセス。

【請求項 2】

式 (1) の化合物において、Aが場合により置換されたフェニルであり、Bが場合により置換されたフェニレンである、請求項 1 に記載のインクジェット印刷プロセス。

【請求項 3】

式 (1) の化合物において、R¹とR²とはそれぞれ独立してHまたはC₁-₄アルキルである、請求項 1 または 2 のいずれかに記載のインクジェット印刷プロセス。

20

【請求項 4】

前記媒体が液体媒体である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷プロセス。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のプロセスにより印刷した基体、特に紙、オーバーヘッドプロジェクター用スライド、テキスタイル材料、プラスチック、ガラス及び金属。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の式 (1) の化合物と、水と有機溶媒との混合物または水を含まない有機溶媒を含む媒体との組成物であって、前記組成物の全重量に対して10万分の1000重量部未満の二価と三価金属イオンとの総濃度を含む、前記組成物。

30

【請求項 7】

10 μm未満の平均孔サイズをもつフィルタを通して濾過した、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

二価金属イオンと三価金属イオンとの総濃度が100ppm未満である、請求項 6 または 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

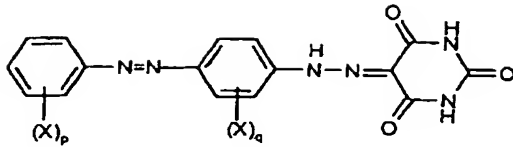
インクジェット印刷用インクまたは液体染料の濃縮物である、請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

40

【請求項 10】

式 (2) :

【化 2】



式 (2)

{ 式中、X は水分散性置換基であり；p は 1 ～ 5 であり；及び q は 0 ～ 4 である } の化合物 10
物。

【請求項 1 1】

式 (2) の化合物において、X がそれぞれ独立してスルホまたはカルボキシである、請求項 1 0 に記載の化合物。

【請求項 1 2】

チャンバと組成物とを含むインクジェットプリンタカートリッジであって、前記組成物がチャンバ内にあり、前記組成物が請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のものである、前記インクジェットプリンタカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、化合物、これらの化合物を含有する組成物、インク、印刷プロセス、印刷した基体 (substrate)、及びインクジェットプリンタカートリッジに関する。

インクジェット印刷 (IJP) は、ノズルを基体に接触させないでインク液滴が細いノズルから基体上に噴射される非-衝撃印刷法である。

【0002】

IJP で使用される染料及びインクに対しては多くの厳しい性能要件がある。例えば、これらの染料及びインクは、優れた耐水堅牢度、耐光性、耐オゾン性及び光学密度をもつ、はっきりした、にじみのない画像を提供するのが望ましい。基体に適用したときにぼやけないようにするためにインクが早く乾燥することが求められることが多いが、クラストでプリンタが止まってしまうので、インクジェットノズルのチップにクラストができないよう 30
にしなければならない。また、このインクは細いノズルを塞いでしまう沈殿物を形成したり分解することなく、長期間の貯蔵でも安定でなければならない。

【0003】

フォトリソグラフィ品質の印刷物にとって特に問題となるのは、耐光性である。印刷物は長期にわたって日光に暴露されることが多いので、できるだけ耐光性の高い画像が求められている。しかしながら、同時に、インクジェットのフォトリソグラフィ品質の印刷物は、ハロゲン化銀の写真と競合しなければならないので、IJP インクで使用する染料は、桁外れに高価にはできない。大気中のオゾンと反応する印刷物中の着色剤は、耐光性が低いことの大きな原因となっていることがある。

【0004】

本発明は、優れた耐オゾン性と耐光性とを備えた、インクジェット印刷用インクと、インクジェット印刷プロセスとで使用するのに好適な着色剤に関する。

本発明により、媒体と、式 (1)：

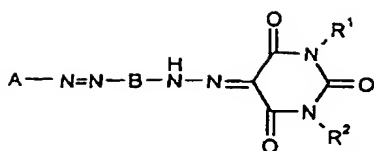
【0005】

【化 1】

20

30

40



式 (1)

10

〔式中、Aは場合により置換されたアリールであり；Bは、場合により置換されたアリーレンであり；及びR¹とR²とは、それぞれ独立してHまたは場合により置換されたアルキルである〕の化合物とを含む組成物を、インクジェットプリンタによって基体に適用することを含む、基体の着色化プロセスを提供する。

【 0 0 0 7 】

このインクジェットプリンタは、基体上に小さいオリフィスを通して噴射される液滴の状態で組成物を基体に適用するのが好ましい。好ましいインクジェットプリンタは、圧電性インクジェットプリンタ及びサーマルインクジェットプリンタである。サーマルインクジェットプリンタでは、プログラムされた熱パルスがオリフィスに隣接するレジスタによってリザーバ中のインクに適用され、これによって基体とオリフィスとの間の相対的運動の間に紙の方へ向けられた小さな液滴の形態で組成物を噴射する。圧電性インクジェットプリンタでは、小さな結晶の振動によってオリフィスから組成物が噴射される。あるいは、インクは、たとえばPCT国際公開第W000/48938号及び同第W000/55089号に記載の如き移動可能なパドルまたはプランジャーに接続された電気機械式アクチュエータによって噴射することができる。

【 0 0 0 8 】

基体は好ましくは、紙、プラスチック、テキスタイル(布)、金属またはガラスであり、紙、オーバーヘッドプロジェクタースライドまたはテキスタイル材料がより好ましく、紙が特に好ましい。

【 0 0 0 9. 】

好ましい紙は、酸性、アルカリ性または中性であってもよい、普通紙 (plain paper)、コーティング紙または加工紙 (treated paper) である。

A は、場合により置換されたフェニルまたは場合により置換されたナフチルであるのが好ましい。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Bは、場合により置換されたフェニレンまたは場合により置換されたナフチレンであるのが好ましい。Aは場合により置換されたフェニルであり、Bは場合により置換されたフェニレンであるのがより好ましい。

【 0 0 1 1 】

AまたはBに独立して存在し得る好ましい任意の置換基としては、場合により置換されたアルキル(好ましくはC₁₋₄-アルキル)、場合により置換されたアルコキシ(好ましくはC₁₋₄-アルコキシ)、場合により置換されたアリール(好ましくはフェニル)、場合により置換されたアリールオキシ(好ましくはフェノキシ)、ポリアルキレンオキシド(好ましくはポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシド)、カルボキシ、ホスファート、スルホ、ニトロ、シアノ、ハロ、ウレイド、SO₂F、ヒドロキシ、エステル、-NR³R⁴、-COR³、-CONR³R⁴、-NHCOR³、カルボキシエステル、スルホン及び-SO₂NR³R⁴[ここで、R³及びR⁴は、それぞれ独立してHまたは場合により置換されたアルキル(特にC₁₋₄-アルキル)である]がある。

【 0 0 1 2 】

A または B に独立して存在し得るより好ましい任意の置換基としては、それぞれ独立して

、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、カルボキシ、ホスファート、スルホ、ニトロ、フェノキシ、シアノ、カルボキシエステル、スルホン、スルホンアミド、ウレイド、 $\text{SO}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ または NHCOR^3 基であり、ここで R^3 及び R^4 は、上記定義の如きである。

【0013】

Aが場合により置換されたナフチルであるか、またはBが場合により置換されたナフチレンであるとき、A及び／またはBは、ヒドロキシ、アミノ、スルホ及びカルボキシから選択される一つ以上(好ましくは1～4個の)置換基を保持するのが好ましい。

【0014】

Aが場合により置換されたフェニルであるか、またはBが場合により置換されたフェニレンであるとき、A及び／またはBは、ヒドロキシ、ホスファート、アミノ、スルホ及びカルボキシから選択される少なくとも1個の置換基を保持するのが好ましい。Aが場合により置換されたフェニルであるか、またはBが場合により置換されたフェニレンであるとき、A及びBはそれぞれ独立して少なくとも1個のカルボキシまたはスルホ置換基を保持するのがより好ましい。

【0015】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立してHまたは C_{1-4} -アルキルであるのが好ましく、 R^1 及び R^2 はHであるのがより好ましい。

好ましくは、式(1)の化合物は、1、2または3個の水分散性置換基(water-dispersing substituent)をもつ。好ましい水分散性置換基としては、ポリアルキレンオキシド、スルホ、ホスファート及びカルボキシがあり、スルホ及びカルボキシがより好ましい。

【0016】

好ましいポリアルキレンオキシド基は、ポリ(C_{2-3} -アルキレンオキシド)基であり、好ましくは1～20個のグリコール単位を持ち、且つヒドロキシまたは C_{1-4} -アルコキシ基で末端停止したポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールがより好ましい。

【0017】

式(1)の化合物は水溶性であるのが好ましい。

式(1)の化合物は、テキスタイルに対して反応性を有する基を含まないのが好ましい。

【0018】

式(1)の化合物がジスアゾ(disazo)であるのも好ましい。

上記の好ましい例を考慮すると、式(1)の好ましい化合物は、以下に記載する式(2)の化合物である。

【0019】

本化合物上の任意の酸性基または塩基性基は、塩の形態であるのが好ましい。従って、本明細書中に示されている式は、遊離酸または塩の形態の化合物を包含する。

好ましい塩は、アルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウム及びカリウム、アンモニウム及び置換アンモニウム塩 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]$ 等の四級アミンを含む]並びにそれらの混合物である。特に好ましいものは、ナトリウム、リチウム、アンモニア及び揮発性アミン類との塩であり、ナトリウム塩がより好ましい。本化合物は、公知方法を使用して塩に転換させることができる。

【0020】

式(1)と式(2)の化合物は、本明細書中に示されているもの以外の互変異性体の形でも存在することができる。これらの互変異性体は、本発明の範囲内に含まれる。

好ましくは、本組成物は、

(a) 上記定義の如き式(1)の化合物、好ましくは下記定義の如き式(2)の化合物0.01～30部と、

(b) 媒体70～99.99部

とを含み、ここで全ての部は、重量であり、(a)と(b)の部数の合計=100である。

【0021】

この媒体は液体媒体であるのが好ましい。

10

20

30

40

成分 (a) の部数は、0.1~20であるのが好ましく、0.5~15であるのがより好ましく、1~5部であるのが特に好ましい。成分 (b) の部数は、99.9~80であるのが好ましく、99.5~85がより好ましく、99~95部が特に好ましい。

【0022】

もちろん、本組成物は、(a) と (b) とに加えて、さらなる成分を含んでもよい。成分 (a) は成分 (b) に完全に溶解するのが好ましい。成分 (a) は、20℃で成分 (b) に少なくとも10%の溶解性をもつのが好ましい。これによって、より希薄なインクを製造するのに使用できる液体濃縮物の製造が可能になり、貯蔵時に液体媒体の蒸発が起きても、成分 (a) が沈殿する可能性も低くなる。

【0023】

好ましい液体媒体としては、水、水と有機溶媒との混合物、水を含まない有機溶媒が挙げられる。

液体媒体が水と有機溶媒との混合物を含むとき、水対有機溶媒の重量比は、99:1~1:99が好ましく、99:1~50:50であるのがより好ましく、95:5~80:20が特に好ましい。

【0024】

水と有機溶媒との混合物中に配合される前記有機溶媒は、水混和性の有機溶媒であるか、またはそのような溶媒の混合物であるのが好ましい。好ましい水混和性有機溶媒の例としては、 C_{1-6} -アルカノール類、好ましくはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、シクロペンタノール及びシクロヘキサノール；線状アミド類、好ましくはジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド；ケトン類及びケトン-アルコール類、好ましくはアセトン、メチルエーテルケトン、シクロヘキサノン及びジアセトンアルコール；水混和性エーテル類、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール類、好ましくは2~12個の炭素原子を持つジオール類、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール及びチオジグリコール並びにオリゴ-及びポリ-アルキレングリコール類、好ましくはペンタン-1,5-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；トリオール類、好ましくはグリセロール及び1,2,6-ヘキサントリオール；ジオール類のモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル類、好ましくは2~12個の炭素原子をもつジオール類のモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル類、特に2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)-エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)-エトキシ]-エタノール及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環式アミド類、好ましくは2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-エチル-2-ピロリドン、カプロラクタム及び1,3-ジメチルイミダゾリドン；環式エステル類、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド類、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランが挙げられる。好ましい液体媒体は、水と、2種以上、特に2~8種類の水混和性有機溶媒とを含む。

【0025】

特に好ましい水混和性有機溶媒は、環式アミド類、特に2-ピロリドン、*N*-メチル-ピロリドン及び*N*-エチル-ピロリドン；ジオール類、特にペンタン-1,5-ジオール、エチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコール；並びにジオール類のモノ- C_{1-4} -アルキル及び C_{1-4} -アルキルエーテル類、より好ましくは、2~12個の炭素原子を持つジオール類のモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル類、特に2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエタノールである。

【0026】

必ずしも必要ではないが、さらに着色剤を本発明の組成物媒体に添加して、本組成物の組成物特性及び色相を修正することができる。そのような着色剤の例としては、C.I. Direct Yellow86、132、142及び173；C.I. Direct Blue199及び307；C.I. Food Black2；Direct Black168及び195；Acid Yellow23；並びにSeiko Epson Corporation、Hewlett P

10

20

30

40

50

ackard Company、Canon, Inc及びLexmark Internationalにより販売されているインクジェットプリンタで使用されるどんな染料もが挙げられる。そのようなさらなる着色剤は、全体の溶解性を高めることができるので、得られた組成物のコゲーション(kogation: ノズル閉塞)が少なくなる。

【0027】

特に本組成物にC. I. Direct Yellow173を添加するのが好ましい。

水と一種以上の有機溶媒との混合物を含むさらなる好適な液体媒体の例は、米国特許第4, 963, 189号、同第4, 703, 113号、同第4, 626, 284号及び欧州特許第EP4, 251, 50A号に記載されている。

【0028】

この液体媒体が、水を含まない有機溶媒(則ち、1重量%未満の水)を含むとき、この溶媒は30℃～200℃の沸点をもつのが好ましく、40℃～150℃の沸点がより好ましく、50～125℃の沸点が特に好ましい。この有機溶媒は、水非混和性溶媒、水混和性溶媒またはそのような溶媒の混合物であってもよい。好ましい水混和性有機溶媒は、上記任意の水混和性有機溶媒及びそれらの混合物である。好ましい水非混和性の溶媒としては、たとえば脂肪族炭化水素類；エステル類、好ましくは酢酸エチル；塩素化炭化水素類、好ましくは CH_2Cl_2 ；及びエーテル類、好ましくはジエチルエーテル；並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0029】

この液体媒体が水非混和性有機溶媒を含むとき、極性溶媒を含むのが好ましい。というのも、極性溶媒は液体媒体中で染料の溶解性を高めるからである。極性溶媒の例としては、 C_{1-4} -アルコール類が挙げられる。上記の好ましいものの観点から、液体媒体が水を含まない有機溶媒である場合、ケトン(特にメチルエチルケトン)及び／またはアルコール(特に C_{1-4} -アルカノール、特にエタノールまたはプロパノール)を含むのが、特に好ましい。

【0030】

水を含まない有機溶媒は、1種類の有機溶媒または、2種以上の有機溶媒の混合物であってもよい。この媒体が水を含まない有機溶媒である場合、2～5種の異なる有機溶媒の混合物であるのが好ましい。これによって、組成物の乾燥特性及び貯蔵安定性をうまく制御することができる媒体を選択することができる。

【0031】

水を含まない有機溶媒を含む液体媒体は、早い乾燥時間が要求される場合、特に疎水性で非吸収性の基体、たとえばプラスチック、金属及びガラスに印刷するとき特に有用である。

【0032】

本組成物は、10 μm 未満の平均孔径、より好ましくは3 μm 未満、特に2 μm 未満、さらには1 μm 未満の孔径を持つフィルタで濾過したのが好ましい。この濾過によって、多くのインクジェットプリンタで見られる細いノズルを閉塞させてしまうような粒状物質を除去する。

【0033】

本組成物は、ハロゲン化物イオンを全部で500ppm未満、より好ましくは250ppm未満、特に100ppm未満、さらには10ppm未満含むのが好ましい。

本組成物は、組成物の全重量に対して二価金属イオンと三価金属イオン(インクの成分に結合している全ての二価及び三価金属イオン以外)の総濃度が100万分の1000重量部(parts per million by weight)未満、より好ましくは100万分の500重量部未満、特に100万分の100重量部未満、さらには100万分の20重量部未満、特に100万分の10重量部未満であるのが好ましい。この種の純粋な組成物は、高純度成分を使用するか、及び／または製造後に組成物を精製することによって製造することができる。好適な精製法は公知であり、たとえば限界濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組合せがある。

【0034】

従って、特に好ましい組成物とは、1000ppm未満の二価金属イオン及び三価金属イオン(インクの成分に結合している全ての二価及び三価金属イオン以外)を含み、且つ10 μm 未満の

10

20

30

40

50

平均孔径をもつフィルタで濾過した組成物である。

【0035】

特に好ましい組成物は、1000ppm未満の二価及び三価金属イオン(インクの成分に結合している全ての二価及び三価金属イオン以外)と、500ppm未満のハロゲン化物イオンとを含み、且つ10 μ m未満の平均孔径をもつフィルタで濾過した組成物である。

【0036】

本液体媒体は、インクジェット印刷用インクで慣用的に使用される添加剤、たとえば、粘度及び表面張力調節剤、腐蝕防止剤、殺生物剤、コゲーション防止添加剤(kogation reducing additives)及び、イオン性または非イオン性であってもよい界面活性剤を含んでもよい。

10

【0037】

本発明の第二の側面では、本発明の第一の側面に従ったプロセスにより印刷した基体、特に紙、オーバーヘッドプロジェクター用スライド、テキスタイル材料、プラスチック、ガラス及び金属を提供する。この基体は紙であるのが好ましい。

【0038】

好ましい紙は、酸性、アルカリ性または中性であってもよい、普通紙、コーティング紙または加工紙である。

本発明の第三の側面では、上記定義の如き式(1)の化合物と、水と有機溶媒または水を含まない有機溶媒との混合物を含む媒体とを含む組成物であって、前記組成物は組成物の全重量に対して100万分の1000重量部未満の二価金属イオンと三価金属イオンとの総濃度(インクの成分に結合している全ての二価及び三価金属イオン以外)を含むか、及び/または500ppm未満のハロゲン化物イオンであるか、及び/または10 μ m未満の平均孔径のフィルタで濾過した、前記組成物を提供する。

20

【0039】

本組成物の二価と三価の金属イオンの総濃度(インクの成分と結合した全ての二価と三価の金属イオン以外)は、組成物の全重量に対して100万分の500重量部未満、より好ましくは100万分の100重量部未満、特に100万分の20重量部未満、さらに100万分の10重量部未満である。

【0040】

本組成物は、3 μ m未満の平均孔径、より好ましくは2 μ m未満、特に1 μ m未満の平均孔径のフィルタで濾過してあるのが好ましい。

30

本組成物は、ハロゲン化物イオンを250ppm未満含むのが好ましく、100ppm未満がより好ましく、10ppm未満が特に好ましい。

【0041】

式(1)の化合物は、以下に定義の如き式(2)の化合物であるのが好ましい。

水と有機溶媒と水を含まない有機溶媒との好ましい混合物は、本発明の第一の側面に記載の如きである。

【0042】

本発明の第三の側面に従った組成物は、高純度の成分を使用し、及び/または製造後に組成物を精製することにより製造するのが好ましい。好適な精製法は公知であり、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組合せ(本発明に従った組成物に配合する前後)である。この精製によって、その合成で発生した無機塩と副生成物との実質的に全てを除去する。そのような精製法は、インクジェットプリンタで使用するのに好適な低粘度の水溶液の製造の役立つ。

40

【0043】

本組成物は、インクジェット印刷用インクまたは液体染料濃縮物であるのが好ましい。濃縮物は、着色剤を輸送するための手段として有用であるので、化合物を乾燥したり、過剰量の液体を輸送する上でのコストを最小化することができる。

【0044】

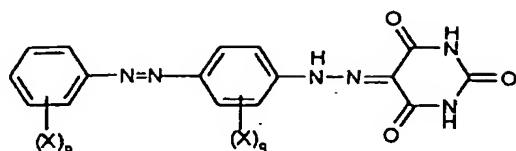
本発明の第四の側面では、式(1)の化合物、但し、これは少なくとも1つのカルボキシ

50

基を含む、または式(2)若しくは式(3)：

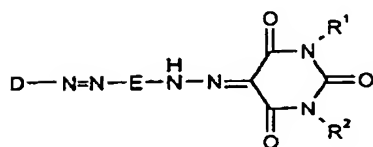
【0045】

【化2】



式(2)

10



式(3)

20

【0046】

{式中、Xは水分散性置換基であり；pは1～5であり；qは0～4であり；Dは場合により置換されたナフチルであり；Eは場合により置換されたフェニレンであり；及びR¹とR²とはそれぞれ独立してHまたは場合により置換されたアルキルである}の化合物を提供する。

【0047】

Xはそれぞれ独立してスルホまたはカルボキシであるのが好ましい。

30

pは1または2であるのが好ましい。

qは0または1であるのが好ましい。

【0048】

Dは、少なくとも1個の水分散性置換基を保持するのが好ましく、Dは少なくとも1個のスルホ及び／または1個のカルボキシを保持するのがより好ましい。

本発明の第五の側面では、チャンバと組成物とを含むインクジェットプリンタカートリッジであって、前記組成物がチャンバ内にあり、前記組成物が本発明の第三の側面に記載の如きである、前記インクジェットプリンタカートリッジを提供する。

【0049】

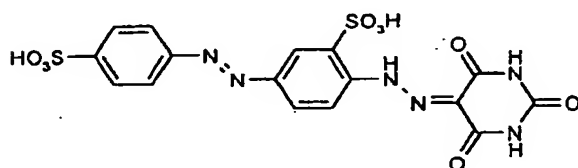
本発明を以下の実施例によって詳細に説明する。他に記載しない限り、全ての部と割合は重量基準である。

40

実施例1

【0050】

【化3】



50

【 0 0 5 1 】

の製造

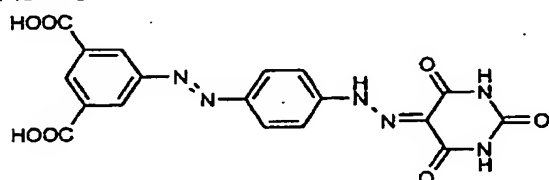
C.I. Acid Yellow 9 (4 g)をpH6 で水(150ml)に溶かした。この溶液を0～5℃に冷却し、濃塩酸(5 ml)、続いて亜硝酸ナトリウム(0.8g)を添加し、この懸濁液を5℃で30分間攪拌した。スルファミン酸(0.5g)を添加し、水(150ml)に溶かしたバルビツール酸(1.3g)が入ったビーカーに5℃で、この混合物を注いだ。このpHを2 mol dm⁻³水酸化ナトリウム溶液でpH5～6に調節した。2時間攪拌した後に、反応が完了した。沈殿物を濾過により集め、少量の水で洗浄し、乾燥すると、黄色い固体が得られた。これを水に溶解すると、 $\lambda_{\text{max}}=417\text{nm}$ と $\epsilon_{\text{max}}=40,000\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

【 0 0 5 2 】

実施例 2

【 0 0 5 3 】

【 化 4 】



【 0 0 5 4 】

の製造

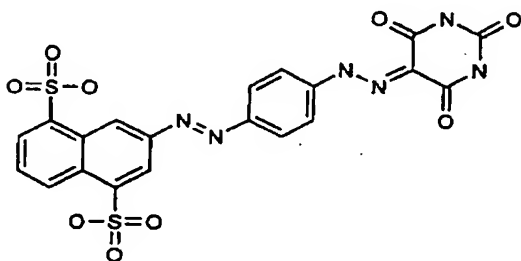
硫酸(20ml)を0～10℃で攪拌し、亜硝酸ナトリウム(0.8g)を徐々に添加した。次いで4-アミノ-3',5'-ジカルボキシアゾベンゼン(4 g)を添加し、その後86:14の酢酸:プロピオン酸混合物(20ml)を添加した。この混合物を0～10℃で1時間攪拌した。得られた懸濁液を、バルビツール酸(1.3g)、スルファミン酸(0.5g)と水(150ml)の攪拌溶液に、0～10℃で添加した。このpHを2 mol dm⁻³水酸化ナトリウム溶液でpH5～6に調節し、2時間攪拌して、反応を完了させた。塩化ナトリウムを添加して表記化合物を沈殿させた。この沈殿物を濾過により集め、乾燥すると、黄色い固体が得られた。これを水に溶解すると、 $\lambda_{\text{max}}=425\text{nm}$ と $\epsilon_{\text{max}}=31,000\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

【 0 0 5 6 】

【 化 5 】



【 0 0 5 7 】

の製造

3-(4-アミノ-フェニルアゾ)-ナフタレン-1,5-ジスルホン酸(13g)を水(300ml)にpH7で溶解した。亜硝酸ナトリウム(1.8g)を添加した。この溶液を0～5℃に冷却し、濃塩酸(8 ml)を添加し、この懸濁液を5℃で30分間攪拌した。次いでスルファミン酸(0.5g)を添加し、水(150ml)に溶解したバルビツール酸(3.6g)が入ったビーカーにこの混合物を5℃で注いだ。炭酸ナトリウム溶液を使用して、pHを5～6に調節した。2時間攪拌した後、反応が完了した。得られた沈殿物を濾過により集め、少量の水で洗浄し、乾燥すると、黄色い固体が得られた。これを水に溶解すると、 $\lambda_{\text{max}}=422\text{nm}$ と $\epsilon_{\text{max}}=31,000\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であ

10

20

30

40

50

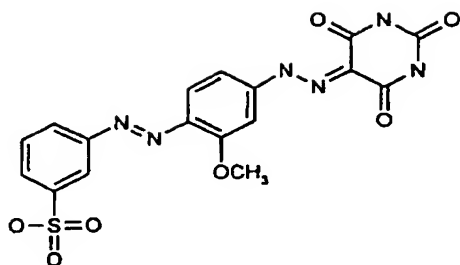
った。

【 0 0 5 8 】

実施例 4

【 0 0 5 9 】

【 化 6 】



10

【 0 0 6 0 】

の製造

3-(4-アミノ-2-メトキシフェニルアゾ)-ベンゼンスルホン酸 (9.5g) を水 (300ml) に pH 7 で溶解した。亜硝酸ナトリウム (2.0g) を添加した。この溶液を 0 ~ 5 °C に冷却し、濃塩酸 (10ml) を添加し、この懸濁液を 5 °C で 60 分間攪拌した。次いでスルファミン酸 (0.5g) を添加し、水 (150ml) に溶解したバルビツール酸 (3.8g) が入ったビーカーにこの混合物を 5 °C で注いだ。炭酸ナトリウム溶液を使用して、pH を 5 ~ 6 に調節した。2 時間攪拌した後、反応が完了した。得られた沈殿物を濾過により集め、少量の水で洗浄し、乾燥すると、黄色い固体が得られた。これを水に溶解すると、 $\lambda_{\text{max}}=432\text{nm}$ と $\epsilon_{\text{max}}=34,000\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

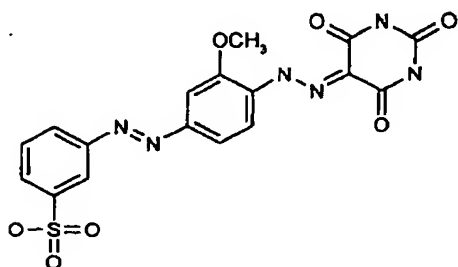
20

【 0 0 6 1 】

実施例 5

【 0 0 6 2 】

【 化 7 】



30

【 0 0 6 3 】

の製造

3-(4-アミノ-2-メトキシフェニルアゾ)-ベンゼンスルホン酸の代わりに、3-(4-アミノ-3-メトキシフェニルアゾ)ベンゼンスルホン酸を使用した以外には、実施例 4 の製造法を繰り返して、上記染料を合成した。黄色い固体が生成し、これを水に溶解すると、 $\lambda_{\text{max}}=446\text{nm}$ と $\epsilon_{\text{max}}=36,000\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

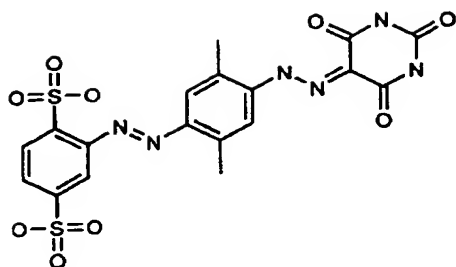
40

【 0 0 6 4 】

実施例 6

【 0 0 6 5 】

【 化 8 】



10

【0066】

の製造

3-(4-アミノ-2-メトキシフェニルアゾ)-ベンゼンスルホン酸の代わりに、3-(4-アミノ-2,5-ジメチルフェニルアゾ)ベンゼン-1,4-ジスルホン酸を使用した以外には、実施例4の製造法を繰り返して、上記染料を合成した。黄色い固体が得られ、これを水に溶解すると、 $\lambda_{max}=441\text{nm}$ と $\epsilon_{max}=34,000\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

【0067】

実施例7

インク1の製造

実施例1の化合物(3g)を、重量比5:5:1で2-ピロリドン/チオジグリコール/Surfynol(商標)465からなる液体媒体100ml中に溶解することにより、インク1を製造した。

20

【0068】

実施例8

インク2の製造

実施例1の化合物(1.5g)とFast Yellow2(1.5g)とを、5:5:1の割合で2-ピロリドン/チオジグリコール/Surfynol(商標)465からなる液体媒体100mlに溶解することにより、インク2を製造した。

【0069】

実施例9

インク3の製造

実施例4の化合物(3g)を、5:5:1の割合で2-ピロリドン/チオジグリコール/Surfynol(商標)465からなる液体媒体100ml中に溶解することにより、インク3を製造した。

30

【0070】

実施例10

インクジェット印刷

Hewlett Packard DeskJet550C(商標)を使用して、種々の紙の上にインク1~3をインクジェット印刷した。それぞれの印刷物のCIE色座標(a、b、L、彩度C及び色相h)を、Xrite983(商標)スペクトロデンシトメーターを使用し、0°/45°測定幾何学、20nmスペクトル間隔、400~700nmのスペクトル範囲で、イルミナントCを使用し、2°(CIE1931)のオブザーバー角度と状態Tの密度操作で測定した。10mm×10mmより大きいサイズの印刷物上のべた一色のブロックを対角線上に横切って、2回以上の測定を実施した。得られた印刷物の特性を表1に示す。

40

【0071】

【表1】

インク	紙	% 深度	L	a	b	C	h
インク 1	X Acid™	100%	82	16	84	85	79
インク 1	X Acid™	50%	86	7	72	72	85
インク 1	Hp Printing™	100%	81	16	82	83	79
インク 1	Hp Printing™	50%	85	7	66	66	84
インク 1	HR101™	100%	81	17	97	99	80
インク 1	HR101™	50%	86	6	78	78	86
インク 1	Epson PM™	100%	87	3	96	96	88
インク 1	Epson PM™	50%	90	-3	69	69	93
インク 1	Hp Premium™	100%	84	13	94	95	82
インク 1	Hp Premium™	50%	87	4	72	73	87
インク 1	Kodak Picture™	100%	84	14	90	91	81
インク 1	Kodak Picture™	50%	87	6	72	72	86
インク 2	X Acid™	100%	84	11	81	82	83
インク 2	X Acid™	50%	87	3	67	68	87
インク 2	Hp Printing™	100%	84	9	79	80	83
インク 2	Hp Printing™	50%	87	2	65	65	88
インク 2	HR101™	50%	87	1	79	79	89
インク 2	HR101™	50%	90	-4	49	49	94
インク 2	Epson PM™	100%	88	1	97	97	89
インク 2	Epson PM™	50%	91	-6	72	72	95
インク 2	Hp Premium™	100%	85	9	101	102	85
インク 2	Hp Premium™	50%	88	1	78	78	89
インク 2	Kodak Picture™	100%	85	10	98	98	84
インク 2	Kodak Picture™	50%	88	1	79	79	89
インク 3	X Acid™	100%	70	40	73	83	61
インク 3	X Acid™	50%	76	29	66	72	66
インク 3	Hp Printing™	100%	69	40	70	81	60
インク 3	Hp Printing™	50%	75	30	59	66	63
インク 3	HR101™	100%	69	44	88	98	64
インク 3	HR101™	50%	76	30	73	79	68
インク 3	Epson PM™	100%	75	32	96	101	71
インク 3	Epson PM™	50%	82	16	76	78	78
インク 3	Hp Premium™	100%	69	43	94	103	66
インク 3	Hp Premium™	50%	76	29	75	80	69
インク 3	Kodak Picture™	100%	70	43	89	99	64
インク 3	Kodak Picture™	50%	77	29	74	79	68

【 0 0 7 2 】

耐光堅牢度

耐光堅牢度を評価するために、印刷物をAtlas Ci35ウェザロメーター(Weatherometer)中で100時間照射した。この結果を表2に示す。表中、退色度は ΔE で表し、数字が小さいと耐光堅牢度が高いことを表す。 ΔE は、印刷物のCIE色座標 L^* 、 a^* 、 b^* における全体の変化として定義され、等式： $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$ により表される。

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

インク	紙	ΔE
インク 1	X Acid TM	15
インク 1	HP Printing TM	21
インク 1	HR101 TM	38
インク 1	Epson PM TM	14
インク 1	HP Premium TM	17
インク 1	Kodak Picture TM	39
インク 2	X Acid TM	16
インク 2	HP Printing TM	20
インク 2	HR101 TM	30
インク 2	Epson PM TM	13
インク 2	HP Premium TM	17
インク 2	Kodak Picture TM	39
インク 3	X Acid TM	16
インク 3	HP Printing TM	22
インク 3	HR101 TM	57
インク 3	Epson PM TM	8
インク 3	HP Premium TM	11
インク 3	Kodak Picture TM	45

10

20

【 0 0 7 4 】

耐オゾン性

Canon 4300 IJプリンタを使用して、示されている基体上にインク 1 ～ 3 を印刷した。次いで、この印刷した基体を、Hampden試験装置製のオゾン試験キャビネットを使用して、オゾン安定性について評価した。この試験は、オゾン 1 億分の 400 部 (parts per hundred million) の存在下、40℃ 及び 55% 相対湿度で 2 時間半実施した。印刷したインクのオゾンに対する耐性は、Xrite 983 スペクトロデンシトメーターを使用して、オゾンに暴露する前後の光学密度の差によって判断した。従って、OD の % 損失が小さいほど、耐オゾン性が高い。結果を表 3 に示し、これらの結果は、本発明の染料をベースとするインクが優れた耐オゾン性を示すことをはっきりと実証している。

30

【 0 0 7 5 】

【表 3】

インク	紙	OD	OD の%損失
インク 1	HR101 TM	0.85	23%
インク 1	Epson PM TM	0.74	24%
インク 1	HP Premium TM	0.99	1%
インク 1	Kodak Picture TM	0.96	4%
インク 2	HR101 TM	1.02	12%
インク 2	Epson PM TM	1.01	8%
インク 2	HP Premium TM	1.13	0
インク 2	Kodak Picture TM	1.17	3%
インク 3	HR101 TM	0.68	40%
インク 3	Epson PM TM	1.03	10%
インク 3	HP Premium TM	1.31	-9%
インク 3	Kodak Picture TM	1.12	3%

10

【 0 0 7 6 】

インク及びインクジェット印刷

20

実施例 1 及び 2 に記載の化合物を、好適な液体媒体に溶解し、0.45 μ m フィルタで溶液を濾過することによって、インクに配合することができる。たとえば、好適なインクは、5部の2-ピロリドン、5部のチオジグリコール、2部のSurfynol(商標)465(Air Products、Inc製の非イオン性界面活性剤)と88部の水からなる液体媒体96.5部に、本化合物3.5部を含む。

【 0 0 7 7 】

紙にインクジェット印刷すると、高い耐水性、高い耐光堅牢度、耐オゾン性、及び高い光学密度をもつ、明るい黄色(bright yellow)の色相である印刷物が得られた。

追加のインク

表 I 及び II に記載のインクを製造した。第一欄に記載の染料は、その番号の上記実施例で製造した化合物である。第二欄に引用した数字は、該当する成分の部数を指し、全ての部は重量である。このインクは、サーマルインクジェット印刷または圧電インクジェット印刷により紙に適用することができる。

30

【 0 0 7 8 】

以下の略号を表 I と表 II で使用する：PG=プロピレングリコール；DEG=ジエチレングリコール；NMP=N-メチルピロリドン；DMK=ジメチルケトン；IPA=イソプロパノール；MEOH=メタノール；2P=2-ピロリドン；MIBK=メチルイソブチルケトン；P12=プロパン-1,2-ジオール；BDL=ブタン-2,3-ジオール；CET=セチルアンモニウムブロミド；PHO=Na₂HPO₄及びTBT=三級ブタノール；TDG=チオジグリコール。

【 0 0 7 9 】

40

【 表 4 】

表 I

実施例	染料 含有量	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Naステア レート	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	90		5	5		0.2			5	1	
1	10.0	85	3		3	3						1
2	2.1	91		8					4			5
1	3.1	86	5					0.2				
2	1.1	81			9		0.5		6		9	
1	2.5	60	4	15	3	3			10	10	5	4
2	5	65		20								
1	2.4	75	5	4		5				6		5
2	4.1	80	3	5	2	10		0.3			6	
1	3.2	65		5	4	6			5	4		5
2	5.1	96							5	4		
1	10.8	90	5						1		4	
2	10.0	80	2	6	2	5					15	
3	1.8	80		5							5	
4	2.6	84			11							6
1	3.3	80	2			10			3	2		
1	12.0	90				7	0.3				3	3
1	5.4	69	2	20	2	1					5	
1	6.0	91			4							

【 0 0 8 0 】

【 表 5 】

10

20

30

40

表 II

実施例	染料 含有量	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1	3.0	80	15			0.2					5	
2	9.0	90		5						1.2		5
1	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
2	2.5	90		6	4							6
1	3.1	82	4	8		0.3			5	0.2		
2	0.9	85		10				0.3				
1	8.0	90		5	5				1		4	11
2	4.0	70		10	4				2		6	
1	2.2	75	4	10	3						3	
1	10.0	91			6						5	
1	9.0	76		9	7		3.0			0.95	6	
2	5.0	78	5	11							7	
2	5.4	86			7							
1	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
1	2.0	90		10								
1	2	88						10				
1	5	78			5			12			5	
1	8	70	2		8			15			5	
1	10	80						8			12	
1	10	80		10								

10

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 September 2002 (19.09.2002)

PCT

(18) International Publication Number
WO 02/072715 A1(51) International Patent Classification: C09D 11/00,
B41M 5/28, D06P 5/00, C09B 31/14, B41M 5/00

(21) International Application Number: PCT/GB02/00973

(22) International Filing Date: 7 March 2002 (07.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

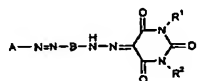
(30) Priority Date: 14 March 2001 (14.03.2001) GB
0106343.7(71) Applicant (for all designated States except US): AVECIA
LIMITED (GB/GB); Hexagon House, Blackley, Man-
chester M9 8ZS (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): GREGORY, Peter
(GB/GB); Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Man-
chester M9 8ZS (GB). FOSTER, Clive, Edwin (GB/GB);
Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9
8ZS (GB). O'SHAUGHNESSY, Helen, Ava (GB/GB);
Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9
8ZS (GB).(74) Agents: GILLES, David, Eric et al.; Intellectual Property
Group, Avecia Limited, P.O. Box 42, Hexagon House,
Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CZ, DE,
DK, DR, DM, DZ, EC, EE, EG, FI, GB, GR, GT, HK,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TR, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent
(BR, BJ, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).Published:
— with international search reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/072715 A1

(54) Title: AZO DYES CONTAINING A BARBITURIC ACID MOIETY, INK-JET PRINTING INKS AND PROCESSES



WO 02/072715

PCT/GB02/00973

1

AEO DYES CONTAINING A BARBITURIC ACID MOIETY, INK-JET PRINTING INKS AND PROCESSES

This invention relates to compounds, to compositions containing these compounds, to inks, to printing processes, to printed substrates and to ink-jet printer cartridges.

5 Ink-jet printing (IJP) is a non-impact printing technique in which droplets of ink are ejected through a fine nozzle onto a substrate without bringing the nozzle into contact with the substrate.

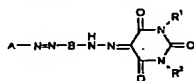
There are many demanding performance requirements for dyes and inks used in IJP. For example they desirably provide sharp, non-feathered images having good water, light and ozone fastness and high optical density. The inks are often required to dry quickly when applied to a substrate to prevent smudging, but they should not form a crust over the tip of an ink-jet nozzle because this will stop the printer from working. The inks should also be stable to storage over time without decomposing or forming a precipitate which could block the fine nozzle.

10 A particular problem for photorealistic quality printing is that of light-fastness. Prints are often exposed to daylight for long periods and there is a need for the image to have as good light-fastness as possible. However, at the same time ink-jet photorealistic quality prints have to compete with silver halide photography and so the dyes used in IJP inks cannot be unduly expensive. The colorants in the print reacting with atmospheric ozone can play a major role in poor light-fastness.

20 This invention relates to colorants suitable for use in ink-jet printing inks and ink-jet printing processes with improved ozone-fastness and light-fastness.

According to the present invention there is provided a process for coloration of a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer a composition comprising a medium and a compound of Formula (1):

25



Formula (1)

wherein:

30 A is optionally substituted aryl;

B is optionally substituted arylene; and

R¹ and R² are each independently H or optionally substituted alkyl.

The ink-jet printer preferably applies the composition to the substrate in the form of droplets which are ejected through a small orifice onto the substrate. Preferred ink-jet printers are piezoelectric ink-jet printers and thermal ink-jet printers. In thermal ink-jet

35

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

2

printers, programmed pulses of heat are applied to the composition in a reservoir by means of a resistor adjacent to the orifice, thereby causing the composition to be ejected in the form of small droplets directed towards the paper during relative movement between the substrate and the orifice. In piezoelectric ink-jet printers the oscillation of a small crystal causes ejection of the composition from the orifice. Alternately the ink can be ejected by an electromechanical actuator connected to a moveable paddle or plunger as for example described in WO 00/48938 and WO 00/55089.

The substrate is preferably paper, plastic, a textile, metal or glass more preferably paper, an overhead projector slide or a textile material, especially paper.

Preferred papers are plain, coated or treated papers which may have an acid, alkaline or neutral character.

Preferably A is optionally substituted phenyl or optionally substituted naphthyl.

Preferably B is optionally substituted phenylene or optionally substituted naphthylene. More preferably A is optionally substituted phenyl and B is optionally substituted phenylene.

Preferred optional substituents which may independently be present on A or B are optionally substituted alkyl (preferably C₁₋₄-alkyl), optionally substituted alkoxy (preferably C₁₋₄-alkoxy), optionally substituted aryl (preferably phenyl), optionally substituted aryloxy (preferably phenoxy), polyalkylene oxide (preferably polyethylene oxide or polypropylene oxide), carboxy, phosphato, sulpho, nitro, cyano, halo, ureido, SO₂F, hydroxy, ester, -NR³R⁴, -COR³, -CONR³R⁴, -NHCOR³, carboxyester, sulphone, and -SO₂NR³R⁴ wherein R³ and R⁴ are each independently H or optionally substituted alkyl (especially C₁₋₄-alkyl).

More preferably the optional substituents which may independently be present on A or B are each independently; methyl, ethyl, propyl, butyl, phenyl, methoxy, ethoxy, butoxy, carboxy, phosphato, sulpho, nitro, phenoxy, cyano, carboxyester, sulphone, sulphonamide, ureido, SO₂NR³R⁴ or NHCOR³ groups wherein R³ and R⁴ are as hereinbefore defined.

When A is optionally substituted naphthyl or B is optionally substituted naphthylene then preferably A and/or B carry one or more (preferably 1 to 4) substituents selected from hydroxy, amino, sulpho and carboxy.

When A is optionally substituted phenyl or B is optionally substituted phenylene then preferably A and/or B carry at least one substituent selected from hydroxy, phosphato, amino, sulpho and carboxy. More preferably when A is optionally substituted phenyl or B is optionally substituted phenylene then A and B each independently carry at least one carboxy or sulpho substituent.

Preferably R¹ and R² are each independently H or C₁₋₄-alkyl, more preferably R¹ and R² are H.

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

3

Preferably compounds of Formula (1) have 1, 2 or 3 water-dispersing substituents. Preferred water-dispersing substituents are polyalkylene oxides, sulpho, phosphato and carboxy, more preferably sulpho and carboxy.

5 Preferred polyalkylene oxide groups are poly(C₂₋₃-alkylene oxide) groups, more preferably polyethylene glycol and polypropylene glycol, preferably having from 1 to 20 glycol units and terminated with a hydroxy or C₁₋₄-alkoxy group.

Preferably the compounds of Formula (1) are water-soluble.

10 Preferably the compounds of Formula (1) do not contain groups reactive towards textiles.

It is also preferred that compounds of Formula (1) are disazo.

In view of the foregoing preferences, a preferred compound of Formula (1) is of Formula (2) as hereinafter described.

Any acid or basic groups on the compound are preferably in the form of a salt. Thus the Formulae shown herein include the compounds in free acid and in salt form.

15 Preferred salts are alkali metal salts, especially lithium, sodium and potassium, ammonium and substituted ammonium salts (including quaternary amines such as ((CH₃)₄N⁺) and mixtures thereof. Especially preferred are salts with sodium, lithium, ammonia and volatile amines, more especially sodium salts. The compounds may be converted into a salt using known techniques.

20 The compounds of Formula (1) and (2) may exist in tautomeric forms other than those shown in this specification. These tautomers are included within the scope of the present invention.

Preferably the composition comprises:

25 (a) from 0.01 to 30 parts of a compound of Formula (1) as hereinbefore defined, preferably of Formula (2) as hereinafter described; and
(b) from 70 to 99.99 parts of a medium;

wherein all parts are by weight and the number of parts of (a)+(b)=100.

Preferably the medium is a liquid medium.

30 The number of parts of component (a) is preferably from 0.1 to 20, more preferably from 0.5 to 15, especially from 1 to 5 parts. The number of parts of component (b) is preferably from 99.9 to 80, more preferably from 99.5 to 85, especially from 99 to 95 parts.

The composition may of course contain further ingredients in addition to (a) and (b).

35 Preferably component (a) is completely dissolved in component (b). Preferably component (a) has a solubility in component (b) at 20°C of at least 10%. This allows the preparation of liquid concentrates which may be used to prepare more dilute inks and also reduces the chance of component (a) precipitating if evaporation of the liquid medium occurs during storage.

Preferred liquid media include water, a mixture of water and organic solvent and organic solvent free from water.

WO 02/022715

PCT/GB02/00973

4

When the liquid medium comprises a mixture of water and organic solvent, the weight ratio of water to organic solvent is preferably from 99:1 to 1:99, more preferably from 99:1 to 50:50 and especially from 95:5 to 80:20.

It is preferred that the organic solvent present in the mixture of water and organic solvent is a water-miscible organic solvent or a mixture of such solvents. Preferred water-miscible organic solvents include C₁₋₆-alkanols, preferably methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-pentanol, cyclopentanol and cyclohexanol; linear amides, preferably dimethylformamide or dimethylacetamide; ketones and ketone-alcohols, preferably acetone, methyl ether ketone, cyclohexanone and diacetone alcohol; water-miscible ethers, preferably tetrahydrofuran and dioxane; diols, preferably diols having from 2 to 12 carbon atoms, for example ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentyleneglycol, hexyleneglycol and thiodiglycol and oligo- and poly-alkyleneglycols, preferably pentane-1,5-diol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, polyethyleneglycol and polypropylene glycol; triols, preferably glycerol and 1,2,6-hexanetriol; mono-C₁₋₆-alkyl ethers of diols, preferably mono-C₁₋₆-alkyl ethers of diols having 2 to 12 carbon atoms, especially 2-methoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol, 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethanol, 2-[2-(2-ethoxyethoxy)-ethoxy]-ethanol and ethyleneglycol monoallylether; cyclic amides, preferably 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-2-pyrrolidone, caprolactam and 1,3-dimethylimidazolidone; cyclic esters, preferably caprolactone; sulphoxides, preferably dimethyl sulphoxide and sulfolane. Preferably the liquid medium comprises water and 2 or more, especially from 2 to 6, water-miscible organic solvents.

Especially preferred water-miscible organic solvents are cyclic amides, especially 2-pyrrolidone, N-methyl-pyrrolidone and N-ethyl-pyrrolidone; diols, especially pentane-1,5-diol, ethyleneglycol, thiodiglycol, diethyleneglycol and triethyleneglycol; and mono-C₁₋₆-alkyl and C₁₋₆-alkyl ethers of diols, more preferably mono-C₁₋₆-alkyl ethers of diols having 2 to 12 carbon atoms, especially 2-methoxy-2-ethoxy-2-ethoxyethanol.

Although not necessary, further colorants may be added to the composition medium to modify the shade and performance properties of the composition. Examples of such colorants include C.I. Direct Yellow 88, 132, 142 and 173; C.I. Direct Blue 199, and 307; C.I. Food Black 2; C.I. Direct Black 168 and 195; C.I. Acid Yellow 23; and any of the dyes used in ink-jet printers sold by Seiko Epson Corporation, Hewlett Packard Company, Canon Inc. & Lexmark International. Addition of such further colorants can increase overall solubility leading to less clogging (nozzle blockage) for the resultant composition.

It particularly preferable to add C.I. Direct Yellow 173 to the composition.

Examples of further suitable liquid media comprising a mixture of water and one or more organic solvents are described in US 4,963,189, US 4,703,113, US 4,626,284 and EP 4,251,50A.

WO 02/072715

PCT/GB92/00973

5

When the liquid medium comprises organic solvent free from water, (i.e. less than 1% water by weight) the solvent preferably has a boiling point of from 30° to 200°C, more preferably of from 40° to 150°C, especially from 50 to 125°C. The organic solvent may be water-immiscible, water-miscible or a mixture of such solvents. Preferred water-miscible organic solvents are any of the hereinbefore described water-miscible organic solvents and mixtures thereof. Preferred water-immiscible solvents include, for example, aliphatic hydrocarbons; esters, preferably ethyl acetate; chlorinated hydrocarbons, preferably CH_2Cl_2 ; and ethers, preferably diethyl ether; and mixtures thereof.

When the liquid medium comprises water-immiscible organic solvent, preferably a polar solvent is included because this enhances solubility of the dye in the liquid medium. Examples of polar solvents include C_{1-4} -alcohols. In view of the foregoing preferences it is especially preferred that where the liquid medium is organic solvent free from water it comprises a ketone (especially methyl ethyl ketone) and/or an alcohol (especially a C_{1-4} -alcohol, more especially ethanol or propanol).

The organic solvent free from water may be a single organic solvent or a mixture of two or more organic solvents. It is preferred that when the medium is organic solvent free from water it is a mixture of 2 to 5 different organic solvents. This allows a medium to be selected which gives good control over the drying characteristics and storage stability of the composition.

Liquid media comprising organic solvent free from water are particularly useful where fast drying times are required and particularly when printing onto hydrophobic and non-absorbent substrates, for example plastics, metal and glass.

Preferably the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below $10\mu\text{m}$, more preferably below $3\mu\text{m}$, especially below $2\mu\text{m}$, more especially below $1\mu\text{m}$. This filtration removes particulate matter which could otherwise block the fine nozzles found in many ink-jet printers.

Preferably the composition contains less than 500ppm, more preferably less than 250ppm, especially less than 100ppm, more especially less than 10ppm in total of halide ions.

The composition preferably has a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 1000, more preferably below 500, especially below 100, more especially below 20 and particularly below 10 parts per million by weight relative to the total weight of the composition (other than any divalent and trivalent metal ions bound to a component of the ink). Pure compositions of this type may be prepared by using high purity ingredients and/or by purifying the composition after it has been prepared. Suitable purification techniques are well known, e.g. ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and combinations thereof.

Thus a particularly preferred composition is one which contains less than 1000ppm divalent and trivalent metal ions (other than any divalent and trivalent metal ions

WO 02/072715

PCT/GB92/00973

6

bound to a component of the ink) and which has been filtered through a filter having a mean pore size below $10\mu\text{m}$.

5 An especially preferred composition is one which contains less than 1000ppm divalent and trivalent metal ions (other than any divalent and trivalent metal ions bound to a component of the ink), less than 500ppm halide ions and which has been filtered through a filter having a mean pore size below $10\mu\text{m}$.

10 The liquid medium may also of course contain further additives which are conventionally used in ink-jet printing inks, for example viscosity and surface tension modifiers, corrosion inhibitors, biocides, fogation reducing additives and surfactants which may be ionic or non-ionic.

A second aspect of the present invention provides a substrate, especially paper, an overhead projector slide, a textile material, a plastic, glass and metal, printed by a process according to a first aspect of the invention. Preferably the substrate is paper.

15 Preferred papers are plain, coated or treated papers which may have an acid, alkaline or neutral character.

20 According to a third aspect of the invention there is provided a composition comprising a compound of Formula (1), as hereinbefore defined, and a medium which comprises a mixture of water and organic solvent or organic solvent free from water wherein said composition has a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 1000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition (other than any divalent and trivalent metal ions bound to a component of the ink) and/or has less than 500ppm halide ions and/or has been filtered through a filter having a mean pore size below $10\mu\text{m}$.

25 The composition preferably has a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 500, more preferably below 100, especially below 20 and more especially below 10 parts per million by weight relative to the total weight of the composition (other than any divalent and trivalent metal ions bound to a component of the ink).

Preferably the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below $3\mu\text{m}$, more preferably below $2\mu\text{m}$ and especially below $1\mu\text{m}$.

30 Preferably the composition contains less than 250ppm, more preferably less than 100ppm and especially less than 10ppm total of halide ions.

Preferably the compound of Formula (1) is of Formula (2) as hereinafter defined.

Preferred mixtures of water and organic solvent and organic solvent free from water are as described in the first aspect of the invention.

35 Compositions according to the third aspect of the invention are preferably prepared using high purity ingredients and/or by purifying the composition after it has been prepared. Suitable purification techniques are well known, e.g. ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and combinations thereof (either before or after they are incorporated in a composition according to the present invention). This purification results in the removal of

WO 02/072715

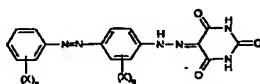
PCT/GB02/00973

7

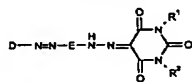
substantially all of the inorganic salts and by-products resulting from its synthesis. Such purification assists in the preparation of a low viscosity aqueous solution suitable for use in an ink jet printer.

- 5 Preferably the composition is an ink-jet printing ink or a liquid dye concentrate. Concentrates are useful as a means for transporting colorant and so minimising costs associated with drying the compound and transporting excess liquid.

A fourth aspect of the invention provides a compound of Formula (1) provided it comprises at least one carboxy group or of Formula (2) or Formula (3):



Formula (2)



Formula (3)

wherein:

- 20 X is a water-dispersing substituent;
p is 1 to 5;
q is 0 to 4;
D is optionally substituted naphthyl;
E is optionally substituted phenylene; and
25 R¹ and R² are each independently H or optionally substituted alkyl.
Preferably each X independently is sulpho or carboxy.
Preferably p is 1 or 2.
Preferably q is 0 or 1.
D preferably carries at least one water-dispersing substituent, more preferably D carries at least one sulpho and/or one carboxy.
30 A fifth aspect of the present invention provides an ink jet printer cartridge comprising a chamber and a composition wherein the composition is in the chamber and the composition is as described in the third aspect of the present invention.
The invention is further illustrated by the following Examples in which all parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

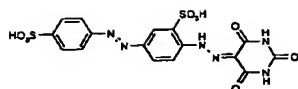
WO 02/072715

PCT/GB02/00973

8

Example 1

Preparation of:



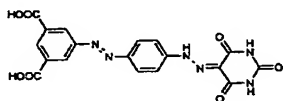
5

C.I. Acid Yellow 9 (4g) was dissolved in water (150ml) at pH 8. The solution was cooled to 0-5°C and concentrated hydrochloric acid (5ml) was added followed by sodium nitrite (0.8g) and the suspension was stirred for 30 minutes at 5°C. Sulphamic acid (0.5g) was then added and the mixture poured into a beaker containing barbituric acid (1.3g) dissolved in water (150ml) at 5°C. The pH was adjusted to between pH 5-6 with 2 mol dm⁻³ sodium hydroxide solution. After stirring for 2 hours the reaction was complete. The precipitate was collected by filtration, washed with a small amount of water, and dried to give a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{max}=417\text{nm}$ and $\epsilon_{max}=40,000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

15

Example 2

Preparation of:



20

Sulphuric acid (20ml) was stirred at 0-10°C and sodium nitrite (0.8g) added step wise. 4-Amino-3',5'-dicarboxyazobenzene (4g) was then added, followed by a 86:14 acetic:propionic acid mixture (20ml). The mixture was stirred at between 0 to 10°C for 1 hour. The resulting suspension was then added to a stirred solution of barbituric acid (1.3g), sulphamic acid (0.5g) and water (150ml) at between 0 to 10°C. The pH was adjusted to between pH 5-6 with 2mol dm⁻³ sodium hydroxide solution and the solution stirred for 2 hours to complete the reaction. Sodium chloride was added to precipitate the title product. This precipitate was collected by filtration and dried to give a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{max}=425\text{nm}$ and $\epsilon_{max}=31,000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

25

30

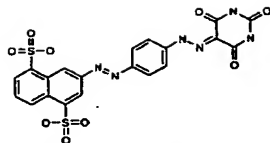
WO 02/072715

PCT/GB02/00973

9

Example 3

Preparation of:

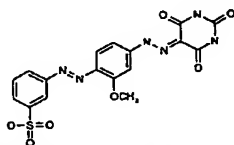


- 5 3-(4-amino-phenylazo)-naphthalene-1,5-disulphonic acid (13g) was dissolved in water (300ml) at pH 7. Sodium nitrite (1.8g) was added. The solution was cooled to 0–5°C and concentrated hydrochloric acid (8ml) was added and the suspension was stirred for 30 minutes at 5°C. Sulphamic acid (0.5g) was then added and the mixture poured into a
 10 beaker containing barbituric acid (3.6g) and dissolved in water (150ml) at 5°C. The pH was adjusted to between pH 5–6 using sodium carbonate solution. After stirring for 2 hours the reaction was complete. The resultant precipitate was collected by filtration, washed with a small amount of water, and dried to give a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=422\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=31,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

15

Example 4

Preparation of:



- 20 3-(4-amino-2-methoxyphenylazo)benzene sulphonic acid (9.5g) was dissolved in water (300ml) at pH 7. Sodium nitrite (2.0g) was added. The solution was cooled to 0–5°C and concentrated hydrochloric acid (10ml) was added and the suspension was stirred for 60 minutes at 5°C. Sulphamic acid (0.5g) was then added and the mixture was poured into a beaker containing barbituric acid (3.8g) dissolved in water (150ml) at 5°C. The pH was
 25 adjusted to between pH 5–6 with sodium carbonate solution. After stirring for 2 hours the reaction was complete. The resultant precipitate was collected by filtration, washed with a small amount of water, and dried to give a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=432\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=34,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

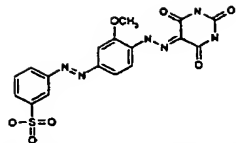
W/O 02/072715

PCT/GB02/00973

10

Example 5

Preparation of:

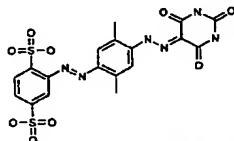


- 5 The method for the preparation of Example 4 above was employed to synthesise the above dye except that in place of 3-(4-amino-2-methoxyphenylazo)benzene sulphonyl hydrazide there was used 3-(4-amino-3-methoxyphenylazo)benzene sulphonyl hydrazide. A yellow solid was produced which, when dissolved in water, had a $\lambda_{\text{max}}=445\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=36,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

10

Example 6

Preparation of:



- 15 The method for the preparation of the Example 4 above was used to synthesise the above dye except that in place of 3-(4-amino-2-methoxyphenylazo)benzene sulphonyl hydrazide there was used 3-(4-amino-2,5-dimethylphenylazo)benzene-1,4-disulphonyl hydrazide. A yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=441\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=34,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

20

Example 7Preparation of Ink 1

Ink 1 was prepared by dissolving the compound of Example 1 (3 g) in 100 ml of a liquid medium consisting of 2-pyrrolidone/thiodiglycol/Surfynol™ 465 in a weight ratio of 5:5:1.

25

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

11

Example 8Preparation of Ink 2

Ink 2 was prepared by dissolving the compound of Example 1 (1.5 g) and 1.5 g of Fast Yellow 2 in 100 ml of a liquid medium consisting of 2-pyrrolidone/thiodiglycol/Surfynol™ 465 in a ratio of 5:5:1.

Example 9Preparation of Ink 3

Ink 3 was prepared by dissolving the compound of Example 4 (3 g) in 100 ml of a liquid medium consisting of 2-pyrrolidone/thiodiglycol/Surfynol™ 465 in a ratio of 5:5:1.

Example 10Ink-jet Printing

Inks 1 to 3 were ink-jet printed onto a variety of papers using a Hewlett Packard DeskJet 550C™. The CIE colour co-ordinates of each print (a, b, L, Chroma "C" and hue "h") were measured using a Xrite 983™ Spectrodensitometer with 0°/45° measuring geometry with a spectral range of 400-700nm at 20nm spectral intervals, using Illuminant C with a 2° (CIE 1931) observer angle and a density operation of status T. No less than 2 measurements were taken diagonally across a solid colour block on the print with a size greater than 10mm x 10mm. The properties of the resultant prints are shown in Table 1.

Table 1

Ink	Paper	% Depth	L	a	b	C	h
Ink 1	X Acid™	100%	82	16	84	85	79
Ink 1	X Acid™	50%	86	7	72	72	85
Ink 1	Hp Printing™	100%	81	18	82	83	78
Ink 1	Hp Printing™	50%	85	7	68	68	84
Ink 1	HR101™	100%	81	17	87	89	80
Ink 1	HR101™	50%	86	6	78	78	86
Ink 1	Epson PM™	100%	87	3	96	96	88
Ink 1	Epson PM™	50%	90	-3	69	69	83
Ink 1	Hp Premium™	100%	84	13	94	95	82
Ink 1	Hp Premium™	50%	87	4	72	73	87
Ink 1	Kodak Picture™	100%	84	14	90	91	81
Ink 1	Kodak Picture™	50%	87	6	72	72	86
Ink 2	X Acid™	100%	84	11	81	82	83
Ink 2	X Acid™	50%	87	3	67	68	87
Ink 2	Hp Printing™	100%	84	9	79	80	83
Ink 2	Hp Printing™	50%	87	2	65	65	88
Ink 2	HR101™	50%	87	1	79	79	89

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

12

Ink 2	HR101™	50%	90	-4	49	49	94
Ink 2	Epson PM™	100%	88	1	97	97	89
Ink 2	Epson PM™	50%	91	-6	72	72	95
Ink 2	Hp Premium™	100%	85	9	101	102	85
Ink 2	Hp Premium™	50%	88	1	78	78	89
Ink 2	Kodak Picture™	100%	85	10	98	98	84
Ink 2	Kodak Picture™	50%	88	1	79	79	89
Ink 3	X Acid™	100%	70	40	73	83	61
Ink 3	X Acid™	50%	76	29	66	72	66
Ink 3	Hp Printing™	100%	69	40	70	81	60
Ink 3	Hp Printing™	50%	75	30	59	66	63
Ink 3	HR101™	100%	69	44	88	98	64
Ink 3	HR101™	50%	76	30	73	79	68
Ink 3	Epson PM™	100%	75	32	96	101	71
Ink 3	Epson PM™	50%	82	16	76	78	78
Ink 3	Hp Premium™	100%	69	43	94	103	68
Ink 3	Hp Premium™	50%	76	29	75	80	69
Ink 3	Kodak Picture™	100%	70	43	89	99	64
Ink 3	Kodak Picture™	50%	77	29	74	79	68

Light Fastness

- To evaluate light fastness the prints were irradiated in an Atlas Ci35 Weatherometer for 100 hours. The results are shown in Table 2 where degree of fade is expressed as ΔE where a lower figure indicates higher light fastness. ΔE is defined as the overall change in the CIE colour co-ordinates L^* , a^* , b^* of the print and is expressed by the equation $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$.

10 Table 2

Ink	Paper	ΔE
Ink 1	X Acid™	15
Ink 1	HP Printing™	21
Ink 1	HR101™	38
Ink 1	Epson PM™	14
Ink 1	HP Premium™	17
Ink 1	Kodak Picture™	39
Ink 2	X Acid™	18
Ink 2	HP Printing™	20
Ink 2	HR101™	30

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

13

Ink 2	Epson PM™	13
Ink 2	HP Premium™	17
Ink 2	Kodak Picture™	39
Ink 3	X Acid™	16
Ink 3	HP Printing™	22
Ink 3	HR101™	57
Ink 3	Epson PM™	8
Ink 3	HP Premium™	11
Ink 3	Kodak Picture™	45

Ozone Fastness

- Inks 1 to 3 were printed onto the substrate shown using a Canon 4300 IJ printer. The printed substrate was then assessed for ozone stability using an ozone test cabinet from Hampden Test Equipment. The test was carried out for two and a half hours at 40°C and 55% relative humidity in the presence of 400 parts per hundred million of ozone. Fastness of the printed ink to ozone was judged by the difference in the optical density before and after exposure to ozone using an Xrite 983 Spectrodensitometer. Thus, the lower the loss of %OD the greater the ozone fastness. Results are shown below in Table 3 and these clearly demonstrate that inks based on dyes of this invention display good ozone fastness.

Table 3

Ink	Paper	OD	% loss of OD
Ink 1	HR101™	0.85	23%
Ink 1	Epson PM™	0.74	24%
Ink 1	HP Premium™	0.99	1%
Ink 1	Kodak Picture™	0.96	4%
Ink 2	HR101™	1.02	12%
Ink 2	Epson PM™	1.01	8%
Ink 2	HP Premium™	1.13	0
Ink 2	Kodak Picture™	1.17	3%
Ink 3	HR101™	0.68	40%
Ink 3	Epson PM™	1.03	10%
Ink 3	HP Premium™	1.31	-9%
Ink 3	Kodak Picture™	1.12	3%

15

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

14

Inks and ink-jet printing

The compounds described in Examples 1 and 2 may be formulated into inks by dissolving in a suitable liquid medium and filtering the solution through a 0.45µm filter. For example a suitable ink comprises 3.5 parts of the compound in 96.5 parts of a liquid medium consisting of:

- 5 5 parts 2-pyrrolidone
 5 parts thiodiglycol
 2 parts Surfynol™ 465 (a non-ionic surfactant available from Air Products Inc.);
 and
 10 88 parts water.

When ink-jet printed on to paper, the inks provide prints which are a bright yellow shade with a high water-fastness, good light-fastness, ozone-fastness and a high optical density.

15 Further Inks

The inks described in Tables I and II may be prepared wherein the Dye described in the first column is the compound made in the above example of the same number. Numbers quoted in the second column onwards refer to the number of parts of the relevant ingredient and all parts are by weight. The inks may be applied to paper by

- 20 thermal or piezo ink-jet printing.

The following abbreviations are used in Table I and II:

- PG = propylene glycol
 DEG = diethylene glycol
 NMP = N-methyl pyrrolidone
 25 DMK = dimethylketone
 IPA = isopropanol
 MECH = methanol
 2P = 2-pyrrolidone
 MIBK = methylisobutyl ketone
 30 P12 = propane-1,2-diol
 BDL = butane-2,3-diol
 CET = cetyl ammonium bromide
 PHO = Na₂HPO₄ and
 TBT = tertiary butanol
 35 TDG = thiodiglycol

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

15

TABLE I

Example	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Stearate	IPA	MEOH	2P	MBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	80		5	5		0.2			5	1	1
1	10.0	85	3		3	3						5
2	2.1	91		6					4			
1	3.1	88	5		9			0.2			9	5
2	1.1	81					0.5		6	10	5	4
1	2.5	60	4	15	3	3			10			
2	5	65		20						6		5
1	2.4	75	5	4		5				8		
2	4.1	80	3	5	2	10		0.3		4	6	5
1	3.2	65		5	4	6			5	4		
2	5.1	88							5	4		
1	10.8	90	5		2	5			1		4	
2	10.0	80	2	6							15	
3	1.8	80		5	11						5	
4	2.8	84										6
1	3.3	80	2			10			3	2		
1	12.0	80				7	0.3				3	3
1	5.4	89	2	20	2	1					5	
1	6.0	91			4							

WO 02/072715

PCT/GB02/00973

16

TABLE II

Example	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1	3.0	80	15			0.2					5	
2	9.0	90		5						1.2		5
1	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
2	2.5	90		6	4							6
1	3.1	82	4	8		0.3						
2	0.9	65		10				0.3	5	0.2		
1	8.0	80		5	5							11
2	4.0	70		10	4				1		4	
1	2.2	75	4	10	3				2		6	
1	10.0	91			6						3	
1	9.0	78		8	7		3.0			0.95	5	
2	5.0	78	5	11*							6	
2	5.4	86			7						7	
1	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
1	2.0	80		10								
1	2	88						10				5
1	5	78			5			12				5
1	8	70	2		8			15				5
1	10	80		10				8			12	

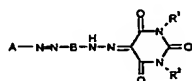
WO 02/072715

PCT/GB02/00973

17

CLAIMS

1. A process for coloration of a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer a composition comprising a medium and a compound of Formula (1):



Formula (1)

10 wherein:

A is optionally substituted aryl;

B is optionally substituted arylene; and

R¹ and R² are each independently H or optionally substituted alkyl.

- 15 2. An ink-jet printing process according to claim 1 wherein in the compound of Formula (1) A is optionally substituted phenyl and B is optionally substituted phenylene.

3. An ink-jet printing process according to either claim 1 or claim 2 wherein in the compound of Formula (1) R¹ and R² are each independently H or C₁₋₄-alkyl.

- 20 4. An ink-jet printing process according to any one of the preceding claims wherein the medium is a liquid medium.

- 25 5. A substrate, especially paper, an overhead projector slide, a textile material, a plastic, glass and metal, printed by a process according to any one of claims 1 to 4.

- 30 6. A composition comprising a compound of Formula (1) as defined in any one of claims 1 to 3 and a medium which comprises a mixture of water and organic solvent or organic solvent free from water wherein said composition has a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 1000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition.

7. A composition according to claim 6 which has been filtered through a filter having a mean pore size below 10µm.

- 35 8. A composition according to either claim 6 or claim 7 with a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 100 ppm.

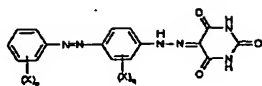
WO 02/072715

PCT/GB02/00973

18

9. A composition according to any one of claims 6 to 8 which is an ink-jet printing ink or a liquid dye concentrate.

5 10. A compound of Formula (2):



Formula (2)

10

wherein:

X is a water-dispersing substituent;

p is 1 to 5; and

q is 0 to 4.

15

11. A compound according to claim 10 wherein the compound of Formula (2) each X independently is sulpho or carboxy.

20

12. An ink jet printer cartridge comprising a chamber and a composition wherein the composition is in the chamber and the composition is as described in any one of claims 8 to 9.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/GB 02/00973
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/00 B41M5/38 D06F5/00 C09B31/14 //B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to its optional classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D B41M D06F C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Disc of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 128 330 A (CIBA GEIGY AG) 20 October 1972 (1972-10-20) claims; examples	1-12
A	US 6 077 339 A (HASSEN RUECK KARIN ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20) claims	1-12
A	WO 00 43451 A (AVECIA LTD ; BRADBURY ROY (GB); MISTRY PRAHALAD MANIBHAI (GB)) 27 July 2000 (2000-07-27) claims	1-12
A	US 4 285 861 A (BRODE DAVID A ET AL) 25 August 1981 (1981-08-25) the whole document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document published during the period of the search which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document not published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be distinguished therefrom or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 June 2002		Date of mailing of the international search report 04/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818, Postfach 2 44, D-7280-HIV (Stuttgart) Tel (+31-70) 340-2040, Telex 31 551 apo st, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer GINOUX, C

Form PCT/ISAQ10 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 02/00973

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2128330	A	20-10-1972	CH 547844 A 11-04-1974
			AR 192913 A1 21-03-1973
			BE 780170 A1 04-09-1972
			CS 171254 B2 29-10-1976
			DD 100276 A5 12-09-1973
			DE 2209444 A1 07-09-1972
			ES 400377 A1 16-06-1975
			FR 2128330 A5 20-10-1972
			GB 1348591 A 20-03-1974
			IT 954345 B 30-08-1973
			NL 7202868 A 06-09-1972
US 6077339	A	20-06-2000	DE 19644077 A1 07-05-1998
			DE 19712486 A1 01-10-1998
			EP 0839879 A2 06-05-1998
			JP 10140066 A 26-05-1998
			TW 459022 B 11-10-2001
WO 0043451	A	27-07-2000	AU 1992500 A 07-09-2000
			CN 1337981 T 27-02-2002
			EP 1147152 A1 24-10-2001
			WO 0043451 A1 27-07-2000
US 4285861	A	25-08-1981	CA 1134353 A1 26-10-1982

Form PCT/GBA/210 patent family search form (Rev. 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72) 発明者 グレゴリー, ピーター

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 42

(72) 発明者 フォスター, クライブ・エドウィン

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 42

(72) 発明者 オーショネシー, ヘレン・アバ

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 42

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA01 BA02 BA18 BA19 BA21 BA23 BA53 BA54 BA56 BA59

4J039 BC12 BC16 BC19 BC36 BC37 BC38 BC40 BC44 BC51 BC54

BC56 BE02 BE12 DA00 FA01 FA02 FA03 FA04 GA24

【要約の続き】

組成物及びインクジェットカートリッジ、並びにインクジェットプリンタで印刷した基体についても請求する。